

## 極薄金属膜の面内結晶粒径増大プロセスとその高性能磁気抵抗素子への応用に関する研究

著者	今北 健一
号	3270
発行年	2004
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/8542">http://hdl.handle.net/10097/8542</a>

氏 名	いま きた けん いち 今 北 健 一
授 与 学 位	博士 (工学)
学位授与年月日	平成 16 年 9 月 8 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 電子工学専攻
学 位 論 文 題 目	極薄金属膜の面内結晶粒径増大プロセスとその高性能磁気抵抗素子への応用に関する研究
指 導 教 官	東北大学教授 高橋 研
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 高橋 研      東北大学教授 佐橋 政司 東北大学教授 庭野 道夫      東北大学助教授 角田 匡清

## 論文内容要旨

### 第1章 序論

本章では、スピバルブ型の巨大磁気抵抗(GMR)素子の誕生から現在に至るまでの、実験および理論両面からの研究経緯と問題点から、本研究の展開について概説している。

ハードディスク装置(HDD)の面記録密度の向上に伴い、スピバルブ(SV)素子の寸法は  $0.1 \mu\text{m}$  角程度にまで低下している。それにより、素子内に含まれる結晶粒の数が減少し、高々数十個となるため、個々の結晶粒の特性のばらつきが統計的に平均化されずに、再生素子の特性ゆらぎとして現れてくることが予想される。これに対して、結晶粒径の微細化によって素子内の結晶粒の数を増加させる手法は、粒界密度の増大によるスピン非依存散乱の増加に加えて、反強磁性結晶粒の微細化によるブロッキング温度の低下を招くため、望ましくない。むしろ、SV 膜の面内結晶粒径を素子寸法以上とし、一素子を一結晶粒で形成することが望まれると考えられる。

SV 膜の結晶粒径を増大させる方策としては、下地層の面内結晶粒径を増大させ、その上に SV 膜をエピタキシャル成長させる手法が有効と考えられる。また、SV 膜の強磁性層間における Néel coupling の抑制や、高耐熱性化の要求を踏まえると、面内結晶粒径の増大に加えて、高い平坦性をも具備する必要がある。実際、我々は Co/Cu 多層膜において、GMR 効果を発現する多層膜構造の高い耐熱性を得るためには、面内結晶粒径を増大させるだけではなく、積層界面の粗さを小さくする必要があることを明らかにしている。

そこで本研究では、HDD 用次世代再生ヘッド素子として検討されている CPP-SV 膜、並びに TMR 膜の下部電極膜の高平坦化と巨大粒子化の両立を目的とし、BCC 固溶体下地層並びに超高真空中加熱処理による下部電極膜の表面性状の変化について検討を行った。更に、下部電極膜上に Mn-Ir/Co-Fe 積層膜並びに強磁性トンネル接合膜をエピタキシャル成長させ、その構造と磁気特性を検討した。

### 第2章 実験方法

本章では、本研究で用いた金属薄膜・積層膜の成膜方法ならびに構造解析・磁気測定法に関して記述している。加熱処理は、成膜直後の積層膜を成膜室から加熱処理室へ超高真空中で搬送し、積層膜に Si 基板裏面から赤外線を照射させることで *in situ* 加熱処理を施した。加熱処理前のチャンパー真空度は  $3 \times 10^{-10}$  Torr 以下とした。

### 第3章 下地層の表面エネルギーの最適化による下部電極膜用 FCC 金属薄膜の面内結晶粒径の増大

本章では、体心立方晶固溶体下地層による下部電極膜 (Cu, Ni-Fe) の結晶粒成長過程を検討している。Fe 下地層上の Cu 膜に比較して、Cr-Al, Cr-Ni, Cr-Fe, Fe-Cr 下地層上の Cu 膜の面内結晶粒径 ( $D_{in-plane}$ ) は増大し、また Cr-Ni 並びに Cr-Al 下地層上の Ni-Fe 膜に比較して、Cr 下地層上の Ni-Fe 膜は増大することが判った。しかしながら、このときの Cu 膜、並びに Ni-Fe 膜の表面粗さ  $R_a$  は、0.5 ~ 0.9 nm と劣化することが判った。これらのことから、下地層の表面エネルギーと堆積膜との界面エネルギーの整合化で生じるぬれ性の向上によって堆積膜の結晶粒成長を促進させた場合、面内結晶粒径は増大するものの同時に表面平坦性は劣化することを明らかとした。

### 第4章 超高真空中加熱処理による FCC 金属薄膜の面内結晶粒径の増大と薄膜表面の高平坦化

本章では、超高真空中加熱処理による下部電極膜の結晶粒成長過程を検討している。種々の下地層上における Cu 膜の超高真空中加熱処理による表面構造を調べた結果、Cr-Ni 下地層上の場合には加熱温度 ( $T_R$ ) 増加に伴い  $R_a$  が増大するのに対し、Cr-Ni-Fe 下地層上の場合には  $R_a$  が減少した。一方、Cr-Ni-Fe 下地層上の Cu 膜は、Cr-Ni 下地層上に比べて (111) 面の基板面に対する分散角が比較的小さいことが判った。薄膜のような微粒子組織を有する金属に高温で熱処理を行った場合、粒界等の表面エネルギーを減少させるために粒成長が生じると一般に考えられる。すなわち、熱処理による Cu 膜の  $D_{in-plane}$  の増大は、二次再結晶的に結晶粒が隣接する結晶粒を蚕食することで成長・粗大化したことによると考えられる。結晶粒成長に伴い Cu 膜表面の構成原子は再配列を起こすが、面心立方晶金属の (111) 面の表面エネルギーが一般に最も低いことから、粒成長を起こした結晶粒の自由表面は (111) 面になると考えられる。よって、基板面に対する (111) 面の分散角の大きい Cr-Ni 下地層上の Cu 膜の場合には、優先成長する (111) 面が必ずしも基板面に平行とならない為、薄膜表面に大きな突起を形成することになり、Cr-Ni-Fe 下地層上のそれと比較して、結晶粒の粗大化に伴い薄膜の表面荒れが生じたと考えられる。以上の結果より、熱処理によって面内結晶粒径の増大と高平坦性を両立させるためには、成膜直後の面心立方晶金属膜において (111) 結晶配向性が高いことが重要であることが明らかとなった。

そこで、次に Cr-Ni-Fe 下地層を用いた種々の面心立方晶金属薄膜において、熱処理温度に対する表面構造の変化について検討を行った。Fig.1 に、Cr-Ni-Fe 下地層上に作製した Al, Cu, Ni, Co-Fe 膜の  $R_a$  の各種金属の融点 ( $T_M$ ) に対する  $T_R$  の比 ( $T_R (K)/T_M (K)$ ) の関数としてプロットした。その結果、金属薄膜の種類によらず、 $T_R/T_M$  に対する表面構造の変化は、大きく 3 つの温度領域に分かれることが判る。まず、(I)  $T_R/T_M = 0.15 \sim 0.30$  の領域においては、 $R_a$  が約 3 Å まで低下し、(II)  $T_R/T_M = 0.30 \sim 0.35$  において、 $D_{in-plane}$  が 1000 Å 以上に増大した。一方、(III)  $T_R/T_M = 0.45$  以上では面内結晶粒径が低下すると同時に膜表面の  $R_a$  が増大する。ここで、(II) の領域についてさらに詳しく薄膜の表面形状を観察すると、(II')  $T_R/T_M = 0.35 \sim 0.45$  においては、平坦な巨大結晶粒の表面に  $D_{in-plane}$  が約 200 Å の微結晶粒が見られるこ

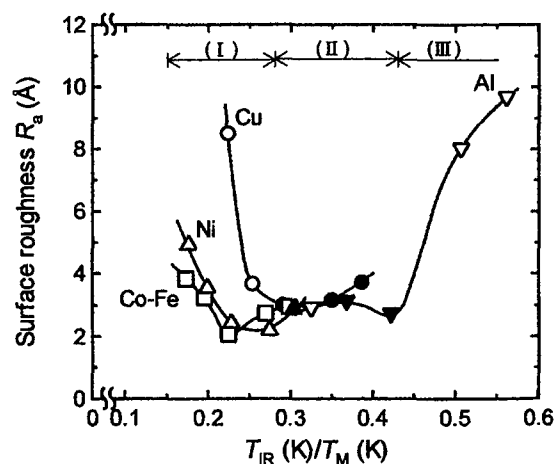


Fig. 1 Changes in surface roughness of 500-Å-thick FCC metal films as a function of  $T_R/T_M$ , where  $T_R$  and  $T_M$  are the annealing temperature of IR irradiation and the melting point of the respective metal. Filled symbols denote films whose mean diameter  $D_{in-plane}$  exceeds 1000 Å.

とが判った。以上の結果より高い面心立方晶(111)面配向性を有する堆積金属薄膜に、同金属の融点で規格化した特有温度範囲(0.30~0.35)で加熱処理を施すことで、薄膜面内方向への優先的な粒成長が促進され、面内結晶粒径がSV素子寸法を超える1000 Åまで増大することを見出した。また、この種の成長過程では、表面粗さを3 Å以下に抑えることが可能であることを同時に見出した。

## 第5章 巨大面内結晶粒構造を有する下部電極膜上に作製したMn-Ir/Co-Fe積層膜の構造と磁気特性

本章では、巨大面内結晶粒構造を有する下部Cu電極膜上のMn-Ir膜のエピタキシャル成長過程を検討している。巨大面内結晶粒構造を有する下部Cu電極膜上にMn-Ir/Co-Fe積層膜を作製した結果、Mn-Ir膜はCu膜上にエピタキシャル成長するが、Cu膜の巨大面内結晶粒径を継承しないが判った。また、その原因がスパッタ粒子のモビリティ不足にあることを明らかとし、その対策としてMn-Ir膜の成膜後もしくは堆積時の熱エネルギーアシストによって面内結晶粒径を増大させることに成功した。Fig.2にはMn-Ir/Co-Fe積層膜における室温の値で規格化した一方向異方性定数 $J_K(T)/J_K(RT)$ の測定温度依存性を示した。Mn-Irの成膜後の加熱温度( $T_{IR}$ )が異なる場合の結果を合わせて示している。 $T_{IR}$ の増加と共に、 $J_K/J_K^{RT}$ の温度に対する変化が上に凸の形状へと変化しており、 $J_K$ の熱安定性が向上していることがわかる。例えば、加熱処理を行わなかった場合、測定温度150°Cにおいて $J_K$ は室温の70%以下にまで低下しているのに対して、 $T_{IR} = 250^\circ\text{C}$ の加熱処理を行った場合には、80%程度の値を維持していることがわかる。これは、Mn-Ir膜の加熱処理による面内結晶粒径の増大によりMn-Ir/Co-Fe積層膜の局所ブロック温度が増大し、 $J_K$ の熱安定性が改善されることが判った。一方、堆積時の熱エネルギーアシストにおいては、Mn-Ir/Co-Fe積層膜において、過去のいずれの報告よりも大きな一方向異方性定数(1.3 erg/cm<sup>2</sup>)と高いブロック温度(360°C)を実現した。

以上の結果から、Mn-Ir膜に超高真空中で熱エネルギーアシストによりMn-Ir膜の面内結晶粒径の増大と $J_K$ の温度依存性が改善し、SV膜への応用上有効であることがわかった。

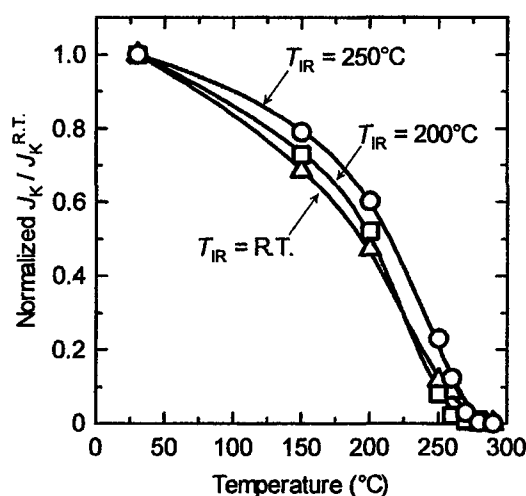


Fig. 2 Temperature dependences of normalized unidirectional anisotropy constant,  $J_K/J_K^{RT}$ , of the Mn-Ir/Co-Fe bilayers annealed at respective temperature,  $T_{IR}$ , after deposition of the Mn-Ir layer.

## 第6章 巨大面内結晶粒構造を有する下部強磁性層を用いたトンネル接合膜の作製とその磁気及び輸送特性

本章では、巨大面内結晶粒構造を有する下部電極膜を用いた強磁性トンネル接合膜(MTJ)の磁気輸送特性について検討している。高平坦かつ巨大面内結晶粒構造を有する下部電極膜上に作製したMTJは、絶縁層界面の平坦性向上によって、トンネル接合膜の磁気抵抗変化率(MR比)と耐熱性が向上することが判った。さらに、下部Co-Fe磁性層を巨大粒径化させたトンネル接合膜において磁気抵抗変化率が半減するバイアス電圧( $V_{half}$ )が430 mVから580 mVへと増大し、バイアス電圧依存性を改善することに成功した。

以上の結果から、超高真空中加熱処理を施した下部磁性層並びに下部電極膜を用いることで、MTJの諸特性であるMR比、耐熱性、 $V_{half}$ が向上することを明らかとした。

## 第7章 結論

本章では、本研究で得られた結論を総括している。本論文は、下地層材料ならびに熱エネルギーアシストが金属薄膜の結晶成長過程へ及ぼす効果を明確化し、SV 膜の積層界面平坦性の向上と面内結晶粒径の増大を両立させ、SV 膜の磁気特性の著しい向上に成功したものである。

# 論文審査結果の要旨

ハードディスク装置の面記録密度の増大に伴って、再生ヘッドに用いられるスピンバルブ(SV)型磁気抵抗薄膜素子の寸法は減少の一途を辿っている。素子寸法の低下によってSV素子内に含まれる薄膜結晶粒子数が減少する結果、各結晶粒固有の磁気特性がSV素子の性能を左右するようになり、その制御策の確立が急務となっている。その方策として、著者は微細結晶における磁化の熱ゆらぎの観点から、薄膜結晶粒径の微細化による粒子数の増大よりも、SV素子を単結晶化することが望ましいと考え、実ヘッドへの適用に不可欠な、非単結晶基板上での極薄金属膜の面内結晶粒径増大プロセスの検討と、その高性能磁気抵抗素子への適用性についての考察を行なった。その結果、下地層材料ならびに熱エネルギーアシストによる金属薄膜の結晶成長過程の制御によって、下部電極膜の巨大結晶粒径化ならびに積層膜界面の高平坦化を実現し、SV素子の2大性能である交換結合特性と磁気抵抗特性の高性能化に成功した。本論文はその研究成果についてまとめたもので、全文7章よりなる。

第1章は序論であり、本研究の背景ならびに目的を述べている。

第2章では、本研究で用いた金属薄膜・積層膜の成膜方法ならびに構造解析・磁気測定法に関して記述している。

第3章では、体心立方晶固溶体下地層による下部電極膜(Cu, Ni-Fe)の結晶粒成長過程を検討している。その結果、下地層の表面エネルギーと堆積膜との界面エネルギーの整合化で生じるぬれ性の向上によって堆積膜の結晶粒成長を促進させた場合、面内結晶粒径は増大するものの同時に表面平坦性は劣化することを明らかとした。

第4章では、超高真空中加熱処理による下部電極膜の結晶粒成長過程を検討している。その結果、高い面心立方晶(111)面配向性を有する堆積金属薄膜に、同金属の融点で規格化した特有温度範囲(0.30~0.35)で加熱処理を施すことで、薄膜面内方向への優先的な粒成長が促進され、面内結晶粒径がSV素子寸法を超える1000 Åまで増大することを見出した。また、この種の成長過程では、表面粗さを3 Å以下に抑えることが可能であることを同時に見出した。これは、SV素子への適用など薄膜工学上極めて有用な知見である。

第5章では、巨大面内結晶粒構造を有する下部Cu電極膜上のMn-Ir膜のエピタキシャル成長過程を検討している。その結果、室温で堆積させたMn-Ir膜が下部Cu電極膜の巨大面内結晶粒径を継承しない原因がスパッタ粒子のモビリティ不足にあることを明らかとし、その対策としてMn-Ir膜の成膜後もしくは堆積時の熱エネルギーアシストによって面内結晶粒径を増大させることに成功した。本手法の適用により、Mn-Ir/Co-Fe積層膜の交換磁気異方性の熱安定性の向上、ならびに過去のいずれの報告よりも大きな一方向異方性定数(1.3 erg/cm<sup>2</sup>)と高いブロッキング温度(360°C)を実現した。これは、SV素子の高性能化ならびに単結晶SV素子実現に向けたプロセス開発の上で、極めて重要な知見を与えるもので、薄膜プロセス工学における貴重な成果である。

第6章では、巨大面内結晶粒構造を有する下部電極膜を用いた強磁性トンネル接合膜の磁気輸送特性について検討している。その結果、絶縁層界面の平坦性向上によって、トンネル接合膜の磁気抵抗変化率と耐熱性が向上することを見出した。さらに、下部Co-Fe磁性層を巨大粒径化させたトンネル接合膜において磁気抵抗変化率が半減するバイアス電圧が430 mVから580 mVへと増大し、バイアス電圧依存性を改善することに成功した。これは高性能磁気抵抗素子の開発に関して、非常に有益な知見である。

第7章は結論である。

以上要するに本論文は、下地層材料ならびに熱エネルギーアシストが金属薄膜の結晶成長過程へ及ぼす効果を明確化し、SV膜の積層界面平坦性の向上と面内結晶粒径の増大を両立させ、SV膜の磁気特性の著しい向上に成功したものであり、薄膜工学、磁気デバイス工学および電子工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。